



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년11월23일

(11) 등록번호 10-2606082

(24) 등록일자 2023년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/32 (2006.01) C04B 12/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01B 33/32 (2013.01)
C04B 12/005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0084272

(22) 출원일자 2022년07월08일

심사청구일자 2022년07월08일

(56) 선행기술조사문헌

US20180244572 A1

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

표석훈

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

박성우

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김민규

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 최준례

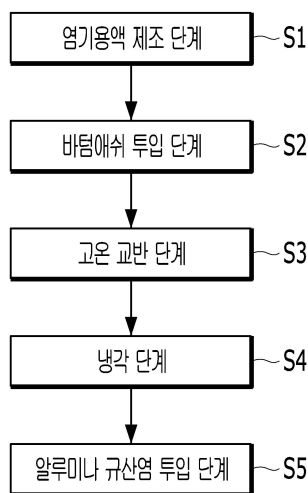
(54) 발명의 명칭 지오폐리머 제조용 물유리 제조방법, 이에 의해 제조된 지오폐리머 제조용 물유리, 지오폐리머 제조방법, 및 이에 의해 제조된 지오폐리머

(57) 요약

본 발명은 지오폐리머 제조용 물유리 제조방법, 이에 의해 제조된 지오폐리머 제조용 물유리, 지오폐리머 제조방법, 및 이에 의해 제조된 지오폐리머에 관한 것으로, 보다 상세하게는 화력발전소에서 배출되는 석탄회 중 바텀애쉬를 재활용하여 지오폐리머를 제조할 수 있는 지오폐리머 제조용 물유리 제조방법, 이에 의해 제조된 지오폐리머 제조용 물유리, 지오폐리머 제조방법, 및 이에 의해 제조된 지오폐리머에 관한 것이다.

이러한 본 발명은, 물에 수산화나트륨을 투입하여 염기용액을 제조하는 단계(S1); 및 상기 염기용액에 바텀애쉬(Coal bottom Ash)를 투입하여 반응물질로 제조하는 단계(S2);를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자 주수환 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 문경주 전북 전주시 덕진구 호성로 136 진흥더블파크 206 동 704호	(56) 선행기술조사문헌 KR1020110055309 A KR1020130128560 A KR101901684 B1 KR101641536 B1
---	---

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711166833
과제번호	2021R1A4A1030867
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	탄소중립형 고성능 무시멘트 콘크리트 및 구조적용 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

물에 수산화나트륨을 투입하여 염기용액을 제조하는 단계(S1); 및
 상기 염기용액에 바텀애쉬(Coal bottom Ash)를 투입하여 반응물질로 제조하는 단계(S2);
 를 포함하고,
 상기 (S1) 단계에서 상기 수산화나트륨은, 상기 물 100 중량부 대비 30 내지 50 중량부가 사용되고,
 상기 (S2) 단계에서 상기 바텀애쉬는 상기 물 100 중량부 대비 10 중량부 내지 50 중량부가 사용되고,
 상기 반응물질을 60℃ ~ 90℃에서 10시간 이상 교반하는 단계(S3);
 를 더 포함하고,
 상기 (S3) 단계 이후에,
 상기 반응물질을 상온으로 냉각하는 단계(S4);
 를 더 포함하고,
 상기 물 또는 상기 염기용액 또는 상기 반응물질에 실리카흙을 투입하는 추가단계;
 를 더 포함하고,
 상기 추가단계에서 상기 실리카흙의 투입량은 알루미늄과 실리콘의 몰비에 의해 결정되는 것을 특징으로 하는
 지오폴리머 제조용 물유리 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

물에 수산화나트륨을 투입하여 염기용액을 제조하는 단계(S1); 및

상기 염기용액에 바텀애쉬(Coal bottom Ash)를 투입하여 반응물질로 제조하는 단계(S2); 및

상기 반응물질에 알루미늄 규산염(aluminosilicate)을 투입하는 단계(S5);

를 포함하고,

상기 (S1) 단계에서 상기 수산화나트륨은, 상기 물 100 중량부 대비 30 내지 50 중량부가 사용되고,

상기 (S2) 단계에서 상기 바텀애쉬는 상기 물 100 중량부 대비 10 중량부 내지 50 중량부가 사용되고,

상기 반응물질을 60℃ ~ 90℃에서 10시간 이상 교반하는 단계(S3);

를 더 포함하고,

상기 (S3) 단계 이후에,

상기 반응물질을 상온으로 냉각하는 단계(S4);

를 더 포함하고,

상기 물 또는 상기 염기용액 또는 상기 반응물질에 실리카흙을 투입하는 추가단계;

를 더 포함하고,

상기 추가단계에서 상기 실리카흙의 투입량은 알루미늄과 실리콘의 몰비에 의해 결정되는 것을 특징으로 하는 지오폴리머 제조방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

청구항 15에 있어서,

상기 추가단계에서 상기 실리카함의 투입량은 알루미늄과 실리콘의 몰비(Si/Al)가 1.6~1.9가 되도록 결정되는 것을 특징으로 하는 지오폐리머 제조방법.

청구항 22

청구항 21에 있어서,

상기 추가단계에서 상기 실리카함의 투입량은 알루미늄과 실리콘의 몰비(Si/Al)가 1.8이 되도록 결정되는 것을 특징으로 하는 지오폐리머 제조방법.

청구항 23

청구항 15에 있어서,

상기 알루미늄 규산염은 물 100 중량부 대비, 80 내지 115 중량부가 사용되는 것을 특징으로 하는 지오폐리머 제조방법.

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 지오폴리머 제조용 물유리 제조방법, 이에 의해 제조된 지오폴리머 제조용 물유리, 지오폴리머 제조 방법, 및 이에 의해 제조된 지오폴리머에 관한 것으로, 보다 상세하게는 화력발전소에서 배출되는 석탄회 중 바텀애쉬를 재활용하여 지오폴리머를 제조할 수 있는 지오폴리머 제조용 물유리 제조방법, 이에 의해 제조된 지오폴리머 제조용 물유리, 지오폴리머 제조방법, 및 이에 의해 제조된 지오폴리머에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 지오폴리머(geopolymer)는 알칼리성 알루미늄실리케이트 시멘트의 일종으로, 포틀랜드 시멘트와 비교할 때는 낮은 CO₂ 방출과 함께 기계적, 화학적 특성 및 중금속 고정화 특성이 우수하여 시멘트 대체소재로 기대되고 있다.
- [0003] 지오폴리머의 구조는 3차원의 망목구조를 가지고 있는 제올라이트와 유사하며, 비정질상이다. 지오폴리머의 재료원료로는 플라이애쉬(fly ash), 메타카올린(metakaolin), 블라스트퍼니스슬래그(blast furnace slag) 등의 비정질의 실리카(silica) 등이 가능하다.
- [0004] 지오폴리머는 높은 pH 하에 알칼리성 금속에 의해서 산업부산물이나 천연광물질로부터 Si⁴⁺ 이온과 Al³⁺ 이온을 용해하고 이를 축합중합하는 것으로 제조되며, 일반적인 형태는 Mn(-SiO₂)_z-AlO₂)_n, wH₂O이다. 여기서 M은 칼륨, 나트륨, 칼슘 등의 알칼리성 원소를 가리키며, Z는 1,2,3, n은 축합중합의 정도를 나타낸다.
- [0005] 한편, 화력발전소에서는 플라이애쉬(fly ash), 바텀애쉬, 신더애쉬와 같은 석탄회가 배출되는데, 이 중 플라이애쉬(Fly Ash)의 경우 상술한 바와 같이 시멘트 대체제로 많은 양이 재활용 되고 있다.
- [0006] 그러나 상기한 바텀애쉬는 다공성 및 높은 흡수율 등의 특징에 의해 석탄회 중 재활용률이 가장 낮다.
- [0007] 따라서 많은 양의 바텀애쉬가 폐기 되므로 환경 문제로 대두되고 있어, 바텀애쉬를 재활용 할 수 있는 기술들이 요구되고 있는 실정이다.
- [0008] 본원의 배경이 되는 기술은 한국등록특허공보 제10-0846821호에 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 재활용이 어려운 석탄회 중 바텀애쉬를 이용하여 환경 친화적인 지오폴리머를 제조할 수 있는 지오폴리머 제조용 물유리 제조방법, 이에 의해 제조된 지오폴리머 제조용 물유리, 지오폴리머 제조방법, 및 이에 의해 제조된 지오폴리머의 제공을 목적으로 한다.
- [0010] 본 발명은 압축강도 저하를 최소화 하면서도 바텀애쉬를 효과적으로 재활용할 수 있는 지오폴리머 제조용 물유리 제조방법, 이에 의해 제조된 지오폴리머 제조용 물유리, 지오폴리머 제조방법, 및 이에 의해 제조된 지오폴리머의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 과제의 해결을 목적으로 하는 본 발명은 다음의 구성 및 특징을 갖는다.
- [0012] 물에 수산화나트륨을 투입하여 염기용액을 제조하는 단계(S1); 및 상기 염기용액에 바텀애쉬(Coal bottom Ash)를 투입하여 반응물질로 제조하는 단계(S2);를 포함한다.
- [0013] 또한 상기 (S1) 단계에서 상기 수산화나트륨은, 상기 물 100 중량부 대비 30 내지 50 중량부가 사용될 수 있다.
- [0014] 또한 상기 (S2) 단계에서 상기 바텀애쉬는 상기 물 100 중량부 대비 10 중량부 내지 50 중량부가 사용될 수 있다.
- [0015] 또한 상기 반응물질을 60℃ ~ 90℃에서 10시간 이상 교반하는 단계(S3);를 더 포함할 수 있다.
- [0016] 또한 상기 (S3) 단계 이후에, 상기 반응물질을 상온으로 냉각하는 단계(S4);를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 또한 상기 물 또는 상기 염기용액 또는 상기 반응물질에 실리카흙을 투입하는 추가단계;를 포함할 수 있다.

- [0018] 상기 추가단계에서 상기 실리카흙의 투입량은 알루미늄과 실리콘의 몰비에 의해 결정될 수 있다.
- [0019] 또한 청구항 1에 기재된 지오폴리머 제조용 물유리 제조방법에 의해 제조된 지오폴리머 제조용 물유리를 포함한다.
- [0020] 또한 상기 염기용액은, 상기 물 100 중량부, 및 상기 수산화나트륨 30 내지 50 중량부를 포함할 수 있다.
- [0021] 또한 상기 반응물질은 상기 물 100 중량부, 상기 수산화나트륨 30 내지 50 중량부, 및 상기 바텀애쉬 10 중량부 내지 50 중량부를 포함할 수 있다.
- [0022] 또한 상기 반응물질이 60℃ ~ 90℃에서 10시간 이상 교반되어 제조된 것일 수 있다.
- [0023] 또한 상기 반응물질이 60℃ ~ 90℃에서 10시간 이상 교반되고 상온으로 냉각돼서 제조된 것일 수 있다.
- [0024] 또한 상기 물 또는 상기 염기용액 또는 상기 반응물질에 실리카흙이 투입되어 제조된 것일 수 있다.
- [0025] 상기 실리카흙의 사용량은 알루미늄과 실리콘의 몰비에 의해 결정될 수 있다.
- [0026] 물에 수산화나트륨을 투입하여 염기용액을 제조하는 단계(S1); 및 상기 염기용액에 바텀애쉬(Coal bottom Ash)를 투입하여 반응물질로 제조하는 단계(S2); 및 상기 반응물질에 알루미늄 규산염(aluminosilicate)을 투입하는 단계(S5);를 포함한다.
- [0027] 또한 상기 (S1) 단계에서 상기 수산화나트륨은, 상기 물 100 중량부 대비 30 내지 50 중량부가 사용될 수 있다.
- [0028] 또한 상기 (S2) 단계에서 상기 바텀애쉬는 상기 물 100 중량부 대비 10 중량부 내지 50 중량부가 사용될 수 있다.
- [0029] 또한 상기 반응물질을 60℃ ~ 90℃에서 10시간 이상 교반하는 단계(S3);를 포함할 수 있다.
- [0030] 또한 상기 (S3) 단계 이후에, 상기 반응물질을 상온으로 냉각하는 단계(S4);를 포함할 수 있다.
- [0031] 또한 상기 물 또는 상기 염기용액 또는 상기 반응물질에 실리카흙을 투입하는 추가단계;를 포함할 수 있다.
- [0032] 또한 상기 추가단계에서 상기 실리카흙의 투입량은 알루미늄과 실리콘의 몰비(Si/Al)가 1.6~1.9가 되도록 결정될 수 있다.
- [0033] 또한 상기 알루미늄 규산염은 물 100 중량부 대비, 80 내지 115 중량부가 사용될 수 있다.
- [0034] 지오폴리머 제조방법에 의해 제조된 지오폴리머를 포함한다.
- [0035] 상기 염기용액은, 상기 물 100 중량부, 및 상기 수산화나트륨 30 내지 50 중량부를 포함할 수 있다.
- [0036] 또한 상기 반응물질은 상기 물 100 중량부, 상기 수산화나트륨 30 내지 50 중량부, 및 상기 바텀애쉬 10 중량부 내지 50 중량부를 포함할 수 있다.
- [0037] 또한 상기 반응물질은 60℃ ~ 90℃에서 10시간 이상 교반된 것일 수 있다.
- [0038] 또한 상기 반응물질은 60℃ ~ 90℃에서 10시간 이상 교반되고 상온으로 냉각된 것일 수 있다.
- [0039] 또한 상기 물 또는 상기 염기용액 또는 상기 반응물질에 실리카흙이 투입된 것일 수 있다.
- [0040] 또한 상기 실리카흙의 사용량은 상기 알루미늄 규산염과 바텀애쉬의 종류 및 사용량에 의해 결정될 수 있다.
- [0041] 또한 알루미늄과 실리콘의 몰비가 1.6~1.9일 수 있다.
- [0042] 또한 알루미늄과 실리콘의 몰비가 1.8일 수 있다.
- [0043] 또한 상기 알루미늄 규산염은 물 100 중량부 대비, 80 내지 115 중량부가 사용될 수 있다.
- 발명의 효과**
- [0044] 상기 구성 및 특징을 갖는 본 발명은 재활용이 어려운 석탄회 중 바텀애쉬를 이용하여 환경 친화적인 지오폴리머를 제조할 수 있다는 효과를 갖는다.
- [0045] 또한 본 발명은 압축강도 저하를 최소화 하면서도 바텀애쉬를 효과적으로 재활용할 수 있다는 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0046] 도 1 은 본 발명의 일 실시예에 따른 지오폐리머 제조방법을 설명하기 위한 개략적인 흐름도이다.
- 도 2는 바텀에쉬와 염기용액의 반응에 따른 Si 이온의 검출량을 설명하기 위한 그래프이다.
- 도 3은 비교예 1 및 비교예 2와 본 조성물의 압축강도를 비교하기 위한 그래프이다.
- 도 4는 비교예들과 본 조성물의 SEM 사진이다.
- 도 5 및 도 6은 비교예들과 본 조성물의 공극 크기와 양을 설명하기 위한 그래프이다.
- 도 7은 알루미늄과 실리콘의 몰비에 따른 지오폐리머의 압축강도를 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 염기용액에 투입된 바텀에쉬에서 해리된 규소(Si)이온의 양을 온도에 따라 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0047] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 구현예(態樣, aspect)(또는 실시예)들을 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0048] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 구현예(태양, 態樣, aspect)(또는 실시예)를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, ~포함하다~ 또는 ~이루어진다~ 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0049] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0050] 본 명세서에서 기재한 ~제1~, ~제2~ 등은 서로 다른 구성 요소들임을 구분하기 위해서 지칭할 것일 뿐, 제조된 순서에 구애받지 않는 것이며, 발명의 상세한 설명과 청구범위에서 그 명칭이 일치하지 않을 수 있다.
- [0051] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0052] 도 1 은 본 발명의 일 실시예에 따른 지오폐리머 제조방법을 설명하기 위한 개략적인 흐름도이다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에 따른 지오폐리머 제조용 물유리 제조방법은 후술하는 알루미늄 규산염과 함께 사용되어 낮은 CO₂ 방출과 함께 기계적, 화학적 특성 및 중금속 고정화 특성이 우수하여 시멘트 대체소재로 사용되는 지오폐리머를 제조하도록 하는 물유리를 제조하기 위한 것이다. 이하에서는 설명의 편의상 '본 물유리 제조방법'이라 칭하기로 한다.
- [0054] 도 1을 참조하면, 본 물유리 제조방법(본 발명의 일 실시예에 따른 지오폐리머 제조용 물유리 제조방법)은 염기용액 제조 단계(S1), 및 바텀에쉬 투입 단계(S2)를 포함한다.
- [0055] 염기용액 제조 단계(S1)는 물에 수산화나트륨을 투입하여 염기용액(Alkaline solution, 알카리 용액)을 제조하는 단계이다.
- [0056] 후술하는 설명에서 보다 자세히 설명하겠지만 상기한 염기용액은 후술하는 바텀에쉬와 알루미늄 규산염에서 알루미늄과 규소를 이온화하기 위한 용액이다.
- [0057] 예시적으로 상기 수산화나트륨을 물 100 중량부 대비 30 내지 50 중량부가 사용될 수 있다.
- [0058] 상기한 수산화나트륨이 물 100 중량부 대비 30 중량부 미만 또는 50 중량부를 초과하여 사용될 경우 본 물유리

제조방법에 의해 제조된 물유리를 이용하여 후술하는 지오폐리머(후술하는 본 조성물)를 제조할 시 후술하는 본 조성물의 압축강도가 감소되는 문제가 있다.

- [0059] 상기한 수산화나트륨은 물 100 중량부 대비 32 중량부 내지 44 중량부(수산화나트륨의 몰농도는 8 ~ 11mol/l)가 사용되는 것이 바람직하다.
- [0060] 도 1을 참조하면, 바텀애쉬 투입 단계(S2)는 상기 염기용액에 바텀애쉬(Coal bottom Ash)를 투입하여 반응물질로 제조하는 단계이다.
- [0061] 본 물유리 제조방법은 상기한 물 또는 염기용액 또는 상기 반응물질에 실리카흙을 투입하는 추가단계를 포함할 수 있다.
- [0062] 예시적으로 실리카흙은 물 또는 염기용액에 투입되는 것이 바람직하고, 따라서 상기 추가단계는 바텀애쉬 투입 단계(S2) 이전에 수행되는 것이 바람직하다.
- [0063] 상기한 추가단계에서 상기 실리카흙은 물 100 중량부 대비, 20 내지 50 중량부가 사용될 수 있다.
- [0064] 추가단계에서 실리카흙의 비율은 후술하는 본 조성물(지오폐리머)에 사용되는 재료(알루미늄 규산염)와 이산화 규소, 알루미늄, 이산화철 등을 포함하는 바텀애쉬의 종류 및 사용량 의해 결정되는데, 보다 구체적으로는 후술하는 본 조성물에서 알루미늄과 실리콘의 몰비(molar ratio)(Si/Al)(알루미늄과 실리콘이 반응하여 지오폐리머를 형성하기 이전 이온 상태에서의 몰비)가 1.6~1.9가 되도록 상기한 알루미늄 규산염과 바텀애쉬에서 이온화되는 알루미늄과 실리콘의 몰비를 계산하여 실리카흙의 비율이 결정되는 것이 바람직하다.
- [0065] 상기한 바텀애쉬는 염기용액에 투입되어 알루미늄, 실리콘 등이 이온화 되고, 상기한 실리카흙 또한 염기용액에 투입되어 실리콘 등이 이온화 된다.
- [0066] 후술하는 본 방법(지오폐리머 제조방법)에서 상기 반응물질과 반응되는 알루미늄 규산염 또한 반응물질에 투입되어 알루미늄 및 실리콘이 이온화 된 후, 상기한 알루미늄 이온과 실리콘 이온이 반응하여 딱딱하게 굳으며 후술하는 본 조성물(지오폐리머)이 제조된다(후술하는 설명에서 보다 자세히 설명하기로 한다)
- [0067] 후술하는 본 조성물의 재료(알루미늄 규산염) 및 알루미늄 등을 포함하는 바텀애쉬의 종류 그리고 상기한 실리카흙 등에 따라 후술하는 본 조성물의 알루미늄과 실리콘의 몰비가 결정되고 상기한 알루미늄과 실리콘의 몰비는 후술하는 본 조성물(지오폐리머)의 압축 강도에 큰 영향을 끼친다.
- [0068] 도 7은 후술하는 본 조성물에서 알루미늄과 실리콘의 몰비에 따른 본 조성물의 압축 강도를 나타낸 것이다.
- [0069] 이때 상술한 바와 같이 알루미늄과 실리콘의 몰비는 1.6~1.9가 되는 것이 바람직하다고 하였는데, 알루미늄과 실리콘의 몰비가 1.6 미만이거나 1.9를 초과하는 경우 후술하는 본 조성물의 압축강도가 지나치게 저하되는 문제가 있다.
- [0070] 도 7을 참조하면, 후술하는 본 조성물에서 알루미늄과 실리콘의 몰비는 1.8일 때 압축강도가 가장 크므로, 알루미늄과 실리콘의 몰 비는 1.8인 것이 보다 바람직하다.
- [0071] 도 1을 참조하면, 상기한 실리카흙이 투입되는 염기용액(Alkaline solution, Sodium silicate solution)에 상술한 바와 같이 바텀애쉬 투입 단계(S2)에서 바텀애쉬가 투입되어 반응물질로 제조된다.
- [0072] 바텀애쉬란 화력발전소에서 배출되는 석탄회화 한 종류이다. 상기한 석탄회화 중 플라이애쉬는 시멘트 대체재로 많은 양이 재활용 되고 있는 반면, 상기한 바텀애쉬는 다공성 및 높은 흡수율 등의 특징에 의해 석탄회화 중 재활용률이 가장 낮은 것이다.
- [0073] 따라서 상기한 바텀애쉬는 많은 양이 재활용 되지 못하고 폐기되고 있는 상황이라 환경 문제로 대두되고 있다.
- [0074] 이때 본 물유리 제조방법은 상술한 바와 같이 상기한 염기용액에 바텀애쉬를 투입하여 폐기되는 바텀애쉬를 재활용 하므로, 환경 친화적인 지오폐리머 제조용 물유리를 제조할 수 있다는 이점이 있다.
- [0075] 도 2는 바텀애쉬와 염기용액의 반응에 따른 실리콘(Si) 이온의 검출량을 설명하기 위한 그래프이다.
- [0076] 도 2를 참조하면, 상기 바텀애쉬를 염기용액과 반응시킨 결과 Si 이온이 검출됨(이온화)을 확인할 수 있어, 지오폐리머 제조용으로 적합한 것을 확인할 수 있다.
- [0077] 보다 구체적으로는 본 물유리 제조방법으로 제조되는 물유리를 이용하여 제조되는 후술하는 본 조성물(지오폐리머)의 압축강도는 알루미늄-실리콘의 몰비에 큰 영향을 보이기 때문에 도 2를 참조하여 알루미늄-실리콘의 몰비

를 조절하여 압축강도를 조절할 수 있어 지오폴리머 제조용으로 적합하다.

[0078] 이때 상기한 (S2) 단계에서 바텀애쉬는 물 100 중량부 대비 10 중량부 내지 50 중량부가 사용될 수 있다.

[0079] 상기한 바텀애쉬가 물 100 중량부 대비 10 중량부 미만인 사용되는 경우, 바텀애쉬의 사용량이 지나치게 적어, 폐기되는 바텀애쉬를 효과적으로 재활용 할 수 없으며, 바텀애쉬가 50 중량부를 초과하여 사용되는 경우 본 물 유리 제조방법에 의해 제조되는 물유리를 사용한 지오폴리머의 압축강도가 지나치게 저하되고, 반응물질(용액)이 유동성이 지나치게 저하되어 후술하는 본 조성물을 제조할 수 없다는 문제점이 있다.

[0080] 바텀애쉬의 사용량에 따른 본 물 유리 제조방법에 의해 제조되는 물유리를 사용한 지오폴리머의 압축강도의 비교는 후술하는 설명에서 보다 자세히 설명하기로 한다.

[0081] 상기한 바텀애쉬는 물 100 중량부 대비 13 내지 48 중량부가 사용되는 것이 보다 바람직할 수 있다.

[0082] 한편 본 물 유리 제조방법은 반응물질을 60℃ ~ 90℃에서 10시간 이상 교반하는 단계(S3)를 포함할 수 있다. 상기한 (S3) 단계는 상기한 (S2) 단계 이후에 수행될 수 있다.

[0083] 예시적으로 (S3) 단계는 75℃에서 반응물질을 12시간 이상 교반하는 단계일 수 있다.

[0084] 상기 (S3) 단계는 고온의 염기용액에 바텀애쉬를 반응시켜 규소(Si)를 이온화하기 위해 수행되는 것이다.

[0085] 도 8은 염기용액에 투입된 바텀애쉬에서 해리된 규소(Si)이온의 양을 온도에 따라 나타낸 그래프이다.

[0086] 도 8을 참조하면, 반응물질을 25℃에서 75℃까지 온도를 증가할수록 실리콘의 이온량이 증가되는 것을 확인할 수 있다.(각각 10시간 이상씩 교반 하였음)

[0087] 그러나 반응물질을 75℃에서 교반 했을 때와 90℃에서 교반 했을 때의 실리콘 이온량은 차이가 적은 것을 확인할 수 있다.

[0088] 결과적으로 도 8을 참조하면, (S3) 단계에서 반응물질을 60℃ 미만에서 교반할 경우, 상기한 Si의 이온화가 충분히 진행되지 않고, 90℃ 초과되는 온도에서 반응물질을 교반할 경우 Si의 이온량은 증가되지 않는데 반하여 반응물질을 고온으로 유지하는데 사용되는 에너지 소모량이 지나치게 증대되어 적절하지 못하다.

[0089] 아래 표 1은 75℃에서 반응물질을 8시간 교반(공지된 통상의 교반기를 사용 하였다) 했을 때와, 10시간 교반 했을 때, 그리고 12시간 교반 했을 때의 실리콘 이온량을 비교한 것이다.

[0090] 아래 표 1은 75℃ 조건 하에서 8시간, 10시간, 12시간 각각 교반하였고, 각각의 반응물질은 같은 양의 물, 수산화나트륨, 바텀애쉬(같은 종류)가 사용되었다.

[0092] [표 1]

	8시간	10시간	12시간
Si(mg/L)	100	300	350

[0093]

[0095] 위 표 1을 참조하면, (S3) 단계에서 반응물질을 10시간 미만 교반 하였을 경우 실리콘의 이온량이 충분하지 못한 것을 확인할 수 있고, 10시간 이상 교반 하였을 경우 실리콘의 이온량이 충분한 것을 확인할 수 있다.

[0096] 위 표 1을 참조하면, (S3) 단계에서 반응 물질은 12시간 이상 교반되는 것이 보다 바람직한 것을 확인할 수 있다..

[0097] 즉, (S3) 단계에서 반응물질은 60℃ ~ 90℃에서 10시간 이상 교반할 때 규소가 충분히 이온화 됨을 확인할 수 있다. 도 8과 위 표 1을 참조하면, (S3) 단계에서 반응물질은 75℃에서 12시간 (제3특이상 교반되는 것이 보다 바람직하다.

[0098] 또한 본 물 유리 제조방법은 (S3) 단계 이후에 상기 반응물질을 상온(예시적으로 25℃)으로 냉각하는 단계(S4)를 포함할 수 있다. (S4) 단계는 고온의 반응물질을 냉각하는 단계이다.

[0099] (S3) 단계 이후에 (S4) 단계를 수행하지 않을 경우 상기한 반응물질이 유동성이 지나치게 저하되어 후술하는 본 조성물의 제조 용이성이 저하된다는 문제점이 있다.

[0100] 본 물 유리 제조방법에 의해 제조된 물유리는 상기한 (S2) 단계 또는 (S3) 단계 또는 (S4) 단계 이후의 반응물질을 의미할 수 있다.

- [0101] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 지오폐리머 제조용 물유리(이하 ‘본 물유리’ 이라 함)에 대해 설명한다. 본 물유리는 상술한 본 물유리 제조방법에 의해 제조된 것으로, 상술한 본 물유리 제조방법과 동일하거나 상응하는 기술적 특징을 포함하므로, 앞서 살핀 구성과 동일하거나 유사한 구성에 대해서는 동일한 도면 부호를 사용하고, 중복되는 설명은 간략히 하거나 생략하기로 한다.
- [0102] 본 물유리는 물, 수산화나트륨 및 바텀애쉬를 포함한다.
- [0103] 본 물유리에서 염기용액은 상기 물 100 중량부, 및 상기 수산화나트륨 30 내지 50 중량부를 포함할 수 있다.
- [0104] 또한 상기 반응물질은 상기 물 100 중량부, 상기 수산화나트륨 30 내지 50 중량부, 및 상기 바텀애쉬 10 중량부 내지 50 중량부를 포함할 수 있다.
- [0105] 본 물유리 60℃ ~ 90℃에서 10시간 이상 교반된 것일 수 있다. 또한 본 물유리는 반응물질이 60℃ ~ 90℃에서 10시간 이상 교반되고 상온으로 냉각된 것일 수 있다.
- [0106] 본 물유리는 상기 물 또는 상기 염기용액 또는 상기 반응물질에 실리카흙이 투입된 것일 수 있다.
- [0107] 이때 상기 실리카흙은 물 100 중량부 대비, 20 내지 50 중량부가 사용된 것일 수 있다.
- [0108] 실리카흙의 비율은 후술하는 본 조성물(지오폐리머)에 사용되는 재료(알루미늄 규산염)와 이산화규소, 알루미늄, 이산화철 등을 포함하는 바텀애쉬의 종류 및 사용량 의해 결정되는데, 보다 구체적으로는 후술하는 본 조성물에서 알루미늄과 실리콘의 몰비(molar ratio)(Si/Al)(알루미늄과 실리콘이 반응하여 지오폐리머를 형성하기 이전 이온 상태에서의 몰비)가 1.6~1.9가 되도록 상기한 알루미늄 규산염과 바텀애쉬에서 이온화되는 알루미늄과 실리콘의 몰비를 계산하여 실리카흙의 비율이 결정되는 것이 바람직하다.
- [0109] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 지오폐리머 제조방법(이하 ‘본 방법’ 이라 함)에 대해 설명한다. 본 방법은 상술한 본 물유리 제조방법을 포함하는 것으로, 상술한 본 물유리 제조방법과 동일하거나 상응하는 기술적 특징을 포함하므로, 앞서 살핀 구성과 동일하거나 유사한 구성에 대해서는 동일한 도면 부호를 사용하고, 중복되는 설명은 간략히 하거나 생략하기로 한다.
- [0110] 도 1을 참조하면, 본 방법은 염기용액 제조 단계(S1), 바텀애쉬 투입 단계(S2), 및 알루미늄 규산염 투입 단계(S5)를 포함한다.
- [0111] 염기용액 제조 단계(S1)는 물에 수산화나트륨을 투입하여 염기용액을 제조하는 단계이다.
- [0112] 상기 (S1) 단계에서 상기 수산화나트륨은, 상기 물 100 중량부 대비 30 내지 50 중량부가 사용될 수 있다.
- [0113] 바텀애쉬 투입 단계(S2)는 상기 염기용액에 바텀애쉬(Coal bottom Ash)를 투입하여 반응물질로 제조하는 단계이다.
- [0114] 상기 (S2) 단계에서 상기 바텀애쉬는 상기 물 100 중량부 대비 10 중량부 내지 50 중량부가 사용될 수 있다.
- [0115] 본 방법은 상기 반응물질(S2) 단계 이후의 반응물질을 60℃ ~ 90℃에서 10시간 이상 교반하는 단계(S3)를 포함할 수 있다.
- [0116] 또한 본 방법은 상기 (S3) 단계 이후에, 상기 반응물질을 상온으로 냉각하는 단계(S4)를 포함할 수 있다.
- [0117] 또한 본 방법은 상기 물 또는 상기 염기용액 또는 상기 반응물질에 실리카흙을 투입하는 추가단계를 포함할 수 있다.
- [0118] 상기 추가단계에서 상기 실리카흙은 상기 물 100 중량부 대비, 20 내지 50 중량부가 사용될 수 있다.
- [0119] 실리카흙의 비율은 알루미늄 규산염과 이산화규소, 알루미늄, 이산화철 등을 포함하는 바텀애쉬의 종류 및 사용량 의해 결정되는데, 보다 구체적으로는 후술하는 본 조성물에서 알루미늄과 실리콘의 몰비(molar ratio)(Si/Al)(알루미늄과 실리콘이 반응하여 지오폐리머를 형성하기 이전 이온 상태에서의 몰비)가 1.6~1.9가 되도록 상기한 알루미늄 규산염과 바텀애쉬에서 이온화되는 알루미늄과 실리콘의 몰비를 계산하여 실리카흙의 비율이 결정되는 것이 바람직하다.
- [0120] 알루미늄 규산염 투입 단계(S5)는 상기 반응물질(물유리)에 알루미늄 규산염을 투입하는 단계이다. 예시적으로 상기 알루미늄 규산염은 메타카올린(Metakaolin)일 수 있다.
- [0121] 상기 알루미늄 규산염은 물 100 중량부 대비, 80 내지 115 중량부가 사용될 수 있다.

- [0122] 본 방법에 의해 제조되는 본 조성물(지오폴리머)의 강도(압축강도)는 주로 물과 고체의 비율과 알루미늄과 규소(Si)의 비율에 의해 결정된다. 알루미늄 규산염이 상기한 물 100 중량부 대비 80 중량부 미만일 경우 유동성이 향상되어 제조는 용이하나 압축강도가 지나치게 저하되고, 알루미늄 규산염이 물 100 중량부 대비 115 중량부를 초과할 경우 본 조성물의 유동성이 저하되어 제조 용이성이 저하되고, 제조 비용을 지나치게 증가 시킨다는 문제점이 있다.
- [0123] 예시적으로 Si/Al의 비율은 알루미늄 규산염의 종류에 따라 달라지며, 메타카올린의 경우 1.8일 때 본 조성물의 압축강도가 가장 높았다.
- [0124] 상기한 알루미늄 규산염은 물 100 중량부 대비 85 중량부 내지 110 중량부가 사용되는 것이 보다 바람직할 수 있다.
- [0125] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 지오폴리머(이하 ‘본 조성물’이라 함)에 대해 설명한다. 본 조성물은 상술한 본 방법에 의해 제조된 것으로, 상술한 본 방법과 동일하거나 상응하는 기술적 특징을 포함하므로, 앞서 살핀 구성과 동일하거나 유사한 구성에 대해서는 동일한 도면 부호를 사용하고, 중복되는 설명은 간략히 하거나 생략하기로 한다.
- [0126] 본 조성물에서 염기용액은, 상기 물 100 중량부, 및 상기 수산화나트륨 30 내지 50 중량부를 포함할 수 있다.
- [0127] 상기 반응물질(물유리)은 상기 물 100 중량부, 상기 수산화나트륨 30 내지 50 중량부, 및 상기 바텀애쉬 10 중량부 내지 50 중량부를 포함할 수 있다.
- [0128] 상기 반응물질은 60℃ ~ 90℃에서 10시간 이상 교반되고 상온으로 냉각된 것일 수 있다.
- [0129] 본 조성물은 상기 물 또는 상기 염기용액 또는 상기 반응물질에 실리카흙이 투입된 것일 수 있다.
- [0130] 상기 실리카흙은 물 100 중량부 대비, 20 내지 50 중량부가 사용될 수 있다.
- [0131] 실리카흙의 비율은 후술하는 본 조성물(지오폴리머)에 사용되는 재료(알루미늄 규산염)와 이산화규소, 알루미늄, 이산화철 등을 포함하는 바텀애쉬의 종류 및 사용량 의해 결정되는데, 보다 구체적으로는 후술하는 본 조성물에서 알루미늄과 실리콘의 몰비(molar ratio)(Si/Al)(알루미늄과 실리콘이 반응하여 지오폴리머를 형성하기 이전 이온 상태에서의 몰비)가 1.6~1.9가 되도록 상기한 알루미늄 규산염과 바텀애쉬에서 이온화되는 알루미늄과 실리콘의 몰비를 계산하여 실리카흙의 비율이 결정되는 것이 바람직하다.
- [0132] 상기 알루미늄 규산염은 물 100 중량부 대비, 80 내지 115 중량부가 사용될 수 있다.
- [0133] 도 3은 비교예 1 및 비교예 2와 본 조성물의 압축강도를 비교하기 위한 그래프이다. 도 4는 비교예들과 본 조성물의 SEM 사진이다. 도 5 및 도 6은 비교예들과 본 조성물의 공극의 크기와 양을 설명하기 위한 그래프이다.
- [0134] 도 3의 압축강도 값은 통상의 압축강도 실험으로 테스트하여 얻어진 것이다.
- [0135] 도 4에서 ‘Activation’ (‘Act’, ‘실시예’)은 본 조성물을 의미한다.
- [0136] 도 4에서 ‘Reference’ (‘비교예 1’)는 종래의 지오폴리머를 의미하는데, 실리카흙이 투입된 염기용액과 메타카올린이 반응된 것이다.
- [0137] 도 4에서 ‘Replacement’ (‘비교예 2’, ‘Rep’)는 종래의 지오폴리머를 의미하는데, 상기 실리카흙이 투입된 염기용액과 메타카올린과 바텀애쉬의 반응물이 반응된 것이다.
- [0138] 도 4를 참조하면, 본 조성물과 비교예들의 SEM 사진을 확인할 수 있다.
- [0139] 도 3에서, 실시예 1과 비교예2(1)는 바텀애쉬가 15 내지 15.5 중량부(예시적으로 15.2 중량부)가 사용된 것이고, 실시예 2와 비교예2(2)는 바텀애쉬가 30 내지 30.5 중량부(예시적으로 30.3 중량부)가 사용된 것이고, 실시예 3과 비교예2(3)는 바텀애쉬가 45.3 내지 45.8 중량부(예시적으로 45.5 중량부)가 사용되었다.
- [0140] 비교예2(1) 내지 비교예2(3)를 참조하면, 폐기되어 환경오염을 유발하는 바텀애쉬를 사용할수록 바텀애쉬를 사용하지 않은 종래의 비교예1과 비교하여 압축강도의 저하가 지나치게 커짐을 확인할 수 있다.
- [0141] 그러나 본 조성물은 바텀애쉬의 함량을 증가하여도 압축강도의 저하가 비교예2와 비교하여 현저히 작으며, 비교예1의 압축강도와의 차이도 크지 않음을 확인할 수 있다.
- [0142] 따라서 본 조성물은 폐기되어 환경오염을 유발하는 바텀애쉬를 최대한 사용하면서도 압축강도가 우수하다는 이

점이 있다.

[0143] 더 구체적으로는 본 조성물이 바텀애쉬 10 중량부 내지 50 중량부를 포함함으로써, 바텀애쉬를 최대한 사용하며 바텀애쉬를 사용하지 않은 종래의 지오폴리머와 압축강도 차이가 크지 않다.

[0144] 이는 상기한 본 조성물이 본 방법에 의해 제조된 것이 원인인데, 비교예2는 바텀애쉬(CBA)가 알루미늄 규산염과 반응되고 염기용액과 반응하는 반면, 상술한 본 방법은 바텀애쉬가 알루미늄 규산염과 반응되지 않고 염기용액에 투입되어 반응 하여 물유리로 제조되고, 알루미늄 규산염이 상기 반응물질(물유리)에 투입되기 때문이다.

[0145] 보다 구체적으로는 비교예2의 경우, 바텀애쉬의 반응성이 낮아서 대부분의 바텀애쉬가 불순물로 존재하는 반면, 본 방법에서 바텀애쉬는 고온의 염기용액과 선 반응되어 규소(Si) 이온을 추출하고 이를 이용하여 본 조성물의 강도발현에 직접적으로 관여하게 되므로, 결과적으로 같은 양의 바텀애쉬를 사용하였을 때 본 방법에 의해 제조된 본 조성물의 강도가 비교예2보다 높아지게 된다.

[0146] 이는 본 방법에 의해 제조되는 본 조성물이 비교예2와 비교하여 공극의 크기와 양이 작기 때문인데 이는 도 5 및 도 6을 통해 확인할 수 있다.

[0147] 아래 표 2는 상기 실시예3과 비교예3의 압축강도를 비교한 것이다. 상기 실시예3은 상술한 바와 같이, 바텀애쉬가 물 100 중량부 대비 45.3 내지 45.8 중량부(예시적으로 45.5 중량부)가 사용된 지오폴리머이고, 비교예3은 바텀애쉬가 물 100 중량부 대비 51 중량부가 사용된 것(비교 대상의 지오폴리머)이다. 상기 표 2에 기재된 압축강도 값은 통상의 압축강도 실험을 통해 얻어진 것이다.

[0149] [표 2]

	실시예3	비교예3
압축강도(MPa)	59.5	46.3

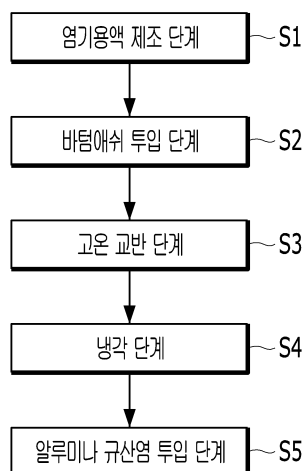
[0150]

[0152] 위 표 2를 참조하면, 바텀애쉬가 물 100 중량부 대비 50 중량부를 초과 하는 경우, 압축강도 값이 비교예 2와 같이 지나치게 저하되는 것을 확인할 수 있어, 바텀애쉬는 물 100 중량부 대비 50 중량부 이하가 사용되는 것이 바람직하다.

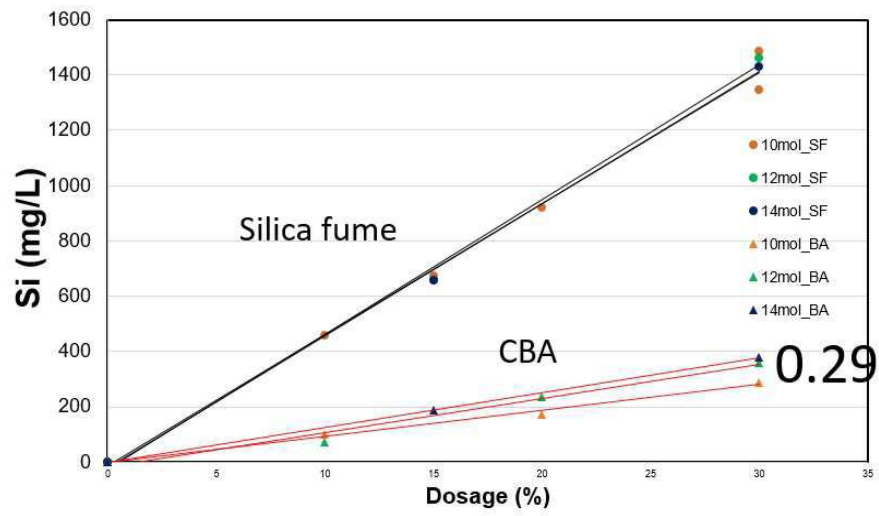
[0153] 이상에서 첨부된 도면을 참조하여 설명한 본 발명은 통상의 기술자에 의하여 다양한 변형 및 변경이 가능하고, 이러한 변형 및 변경은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

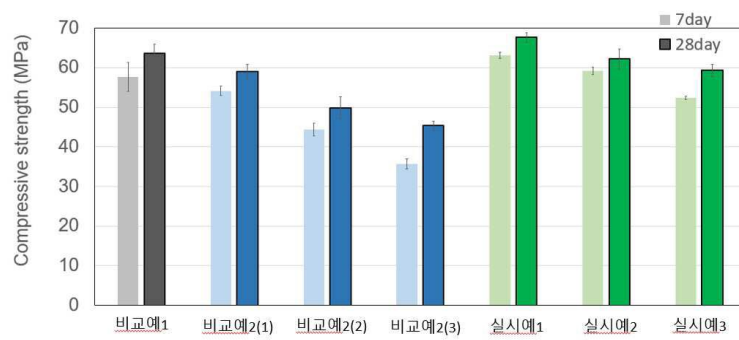
도면1



도면2



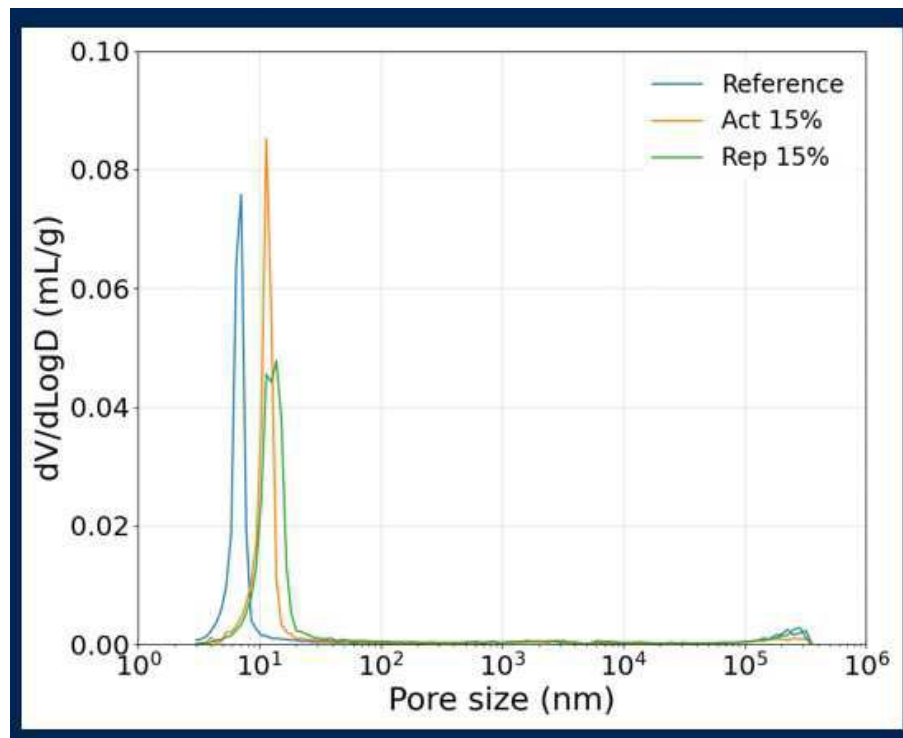
도면3



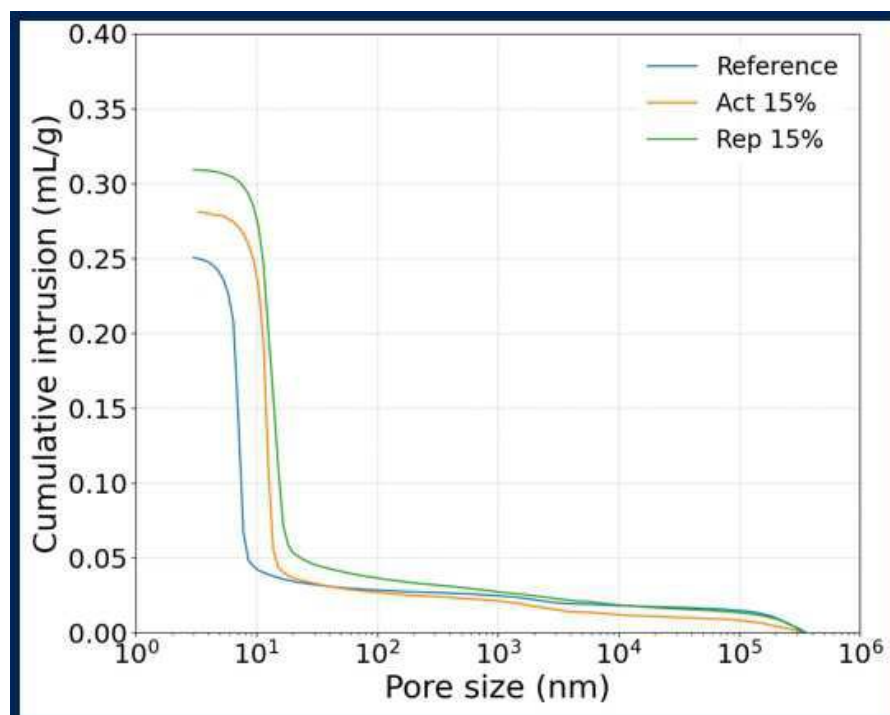
도면4



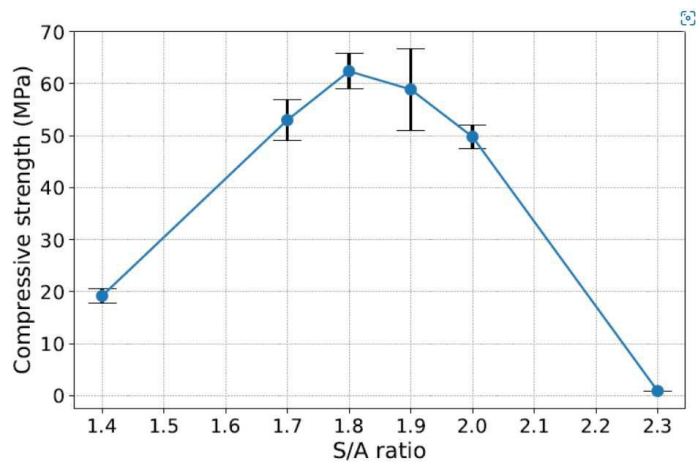
도면5



도면6



도면7



도면8

